

# 素材製造工程で使用される還元剤代替としての廃プラスチック利用に関する研究

著者	吉岡 敏明
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10097/39624">http://hdl.handle.net/10097/39624</a>

---

素材製造工程で使用する還元剤代替とし  
ての廃プラスチック利用に関する研究

---

1 5 3 6 0 4 8 1

平成 1 5 年度～平成 1 7 年度科学研究費補助金  
(基盤研究 (B) ) 研究成果報告書

平成 1 8 年 3 月

研究代表者 吉岡敏明

東北大学大学院環境科学研究科教授

## <はしがき>

本研究では、年間1000万トンの排出されるプラスチックを石炭代替材として、様々な金属精錬において行われている炭素還元を利用するための基礎研究を行い、素材産業からの炭酸ガス排出抑制に寄与することを目的とした。そこで、先に述べた廃プラスチックのコークス代替燃料としての利用に注目した。クロム鉱滓の還元処理において、現在オイルコークスによる還元処理が行われているが、この代替燃料として、今回は廃プラスチックの中でも、脱塩素処理が施された炭素質の固形燃料を用いることにした。そしてこの廃プラスチックを還元剤として用い、クロム鉱滓を還元・安定化处理し、更に化学原料への再生が期待される液体生成物である油分の回収を目的として実験を行った。

## 研究組織

研究代表者 : 吉岡敏明 (東北大学大学院環境科学研究科教授)

研究分担者 : 奥脇昭嗣 (東北大学大学院環境科学研究科教授  
現 東北大学名誉教授)

研究分担者 : 溝口忠昭 (東北大学環境保全センター教授)

研究分担者 : 内田美穂 (東北大学大学院環境科学研究科助手  
現 東北工業大学情報科学研究科助教授)

研究分担者 : 水野修 (東北大学環境保全センター助手)

研究分担者 : 中村修 (東北大学環境保全センター助手)

## 交付決定額

(金額単位: 円)

	直接経費	間接経費	合計
平成15年度	6,800,000	0	6,800,000
平成16年度	2,900,000	0	2,900,000
平成17年度	2,900,000	0	2,900,000
総計	12,600,000	0	12,600,000

- 1) Use of Plastic Wastes as a Substitution Coal for the Optimization of Carbon Dioxide Reduction  
*Transactions of the Materials Research Society of Japan*, **29**[5], 1807-1811 (2004). T. Yoshioka,  
and A. Okuwaki
- 2) Pyrolysis of Poly(ethylene terephthalate) by Fluidized Bed Plant, *Polymer Degradation and  
Stability*, **86**, 499-504 (2004). Toshiaki Yoshioka, Guido Grause, Christian Eger, Walter Kaminsky  
and Akitsugu Okuwaki
- 3) Chemical Recycling of Polycarbonate to Raw Materials by Thermal Decomposition with Calcium  
Hydroxide/Steam, *Chemistry Letters*, **34**, 282-283 (2005), Toshiaki Yoshioka, Katsuya Sugawara,  
Tadaaki Mizoguchi, and Akitsugu Okuwaki
- 4) Effects of Metal Oxides on the Pyrolysis of Poly(ethylene terephthalate), *Journal of Analytical and  
Applied Pyrolysis*, **73**, 139-144 (2005), Toshiaki Yoshioka, Tomohiko Handa, Guido Grause,  
Zhigang Lei, Hiroshi Inomata, Tadaaki Mizoguchi
- 5) Selective Production of Benzene and Naphthalene from Poly(butylene terephthalate) and  
Poly(ethylene naphthalene-2,6-dicarboxylate) by Pyrolysis in the Presence of Calcium Hydroxide,  
*Polymer Degradation and Stability*, **91**, 1002-1009 (2006), Toshiaki Yoshioka, Guido Grause,  
Shoichi Otani, Akitsugu Okuwaki

## 1. 緒言

### 1.1 社会的背景

#### 1.1.1 クロム鉱滓の排出と 6 価クロム公害

##### クロム鉱滓の排出<sup>1)</sup>

クロム鉱滓は、クロム鉱石から重クロム酸ナトリウムを製造する過程で排出される残渣である。クロム製錬においてクロム鉱石をアルカリ性でばい焼することによって鉱石中の 3 価クロムを 6 価に酸化後、クロム酸ナトリウムとして水で抽出し、これに硫酸を加えて加熱することによって重クロム酸ナトリウムが製造される。よって、クロム鉱滓中には、製造過程で未反応の 3 価クロムと、抽出されなかった 6 価クロムが残留している。クロム鉱滓を未処理で埋め立てることにより、残留 6 価クロムは容易に土壤中に溶出し、6 価クロム公害が引き起こされるのである。

##### クロムの性質

クロムはイオン価が -2 価から +6 価のものまで存在するが、自然界では通常 3 価と 6 価クロムとして存在する。3 価クロムは緑色であり、6 価クロムは黄色（クロム酸塩）や赤色（重クロム酸塩）である。なお、3 価クロムでも塩化クロム、ヨウ化クロム及び硝酸クロムは赤色である。3 価クロム化合物は水に溶けにくく、6 価クロム化合物は水に溶けやすいものが多い。クロム化合物が水に溶けた場合に、3 価クロムは陽イオン（クロムイオン）となり、6 価クロムは陰イオン（クロム酸イオンや重クロム酸イオン）になる。土壌は粘土鉱物や腐植を含んでいるが、これらは一般に表面に陰電荷を有する微細なコロイド粒子として存在している。従って陽イオンである水中の 3 価のクロムイオンは土壌に吸着されて移動しにくい。6 価クロムは陰イオンであるので土壌には吸着されず、土壌中を移動することができる。<sup>2)</sup>

クロムは 3 価の形でたいの生物体に存在するが、空気・水からの非植物性曝露では、6 価クロムが多くを占める。可溶性の場合、生体組織成分に作用して一部 3 価に還元される。6 価クロムのほうが、吸収が早く、排泄も早い。6 価

クロムは3価クロムよりも毒性が強いとされているが、その毒性はその酸化力と生物膜の浸透性が強いことによる刺激性にある。粘膜・皮膚は6価クロムと接触することによって、強い刺激症状を起こす。また、濃度及び作用期間により、糜爛・潰瘍を起こす。3価クロムは難溶性で、無刺激である。クロムの発ガン性については、IARC（国際がん研究機関）<sup>3)</sup>では総合評価で6価クロムを“人に対し、発ガン性のある物質”としている。われわれの周囲には日常的にクロムが多様な形で存在している。従って、クロムがいずれの形態であるにせよ、不必要に生体内に摂取されることを警戒する必要がある。<sup>4)</sup>

### 現在の処理法

現在も重クロム酸ナトリウムはクロム関連製品として用途も多様で重要で製造が続いており、クロム鉍滓も排出されている。しかし、現在ではクロム鉍滓の安定化処理方法が確立されている。日本化学工業株式会社では、クロム鉍滓に一定の割合で、ケイ砂、オイルコークスを混合・造粒したものを1100℃、ロータリーキルンで処理することにより、クロム鉍滓中の6価クロムを高温でクロマイトに安定化している。オイルコークスは還元剤及び熱源として試料を高温に保ち還元する働きをしている。



### 1.1.2 プラスチックのリサイクル

#### プラスチックの生産と排出

プラスチックは、耐候性、耐腐食性、難分解性、軽量性といった特徴を持ち、その有用性から我々の生活において欠かせないものとなっている。プラスチックの生産量は、日本国内では1955年に約10万tであったのに対し、1997年にはピークに達し1520万t、1999年には1450万tに上っており、1955年の約140倍の生産量となっている。生産量の増加に伴い消費量、排出量も増加してきた。Fig.1.1

にプラスチックの生産量及び排出量の推移を示す。<sup>5)</sup> 近年では一時的な増加傾向からほぼ横ばい傾向となっているが、輸出分を除くと、年間約1000万tが製品として消費され、製品によって耐久年数の違いはある

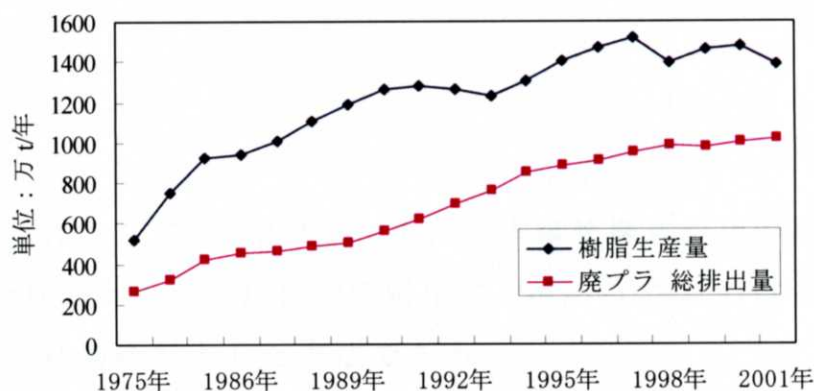


Fig. 1.1 プラスチックの生産量と排出量

ものの、年間約980万tも廃棄されているのが現状である。また、近年になり環境保全のためのごみ処理と石油資源の有効利用の観点から、プラスチックのリサイクルの必要性が強く認識されてきている。Fig.1.2 に廃プラスチックの有効利用量と有効利用率の推移を示す。<sup>5)</sup> 1995年以降の積極的な取り組みにより、2000年、2001年と有効利用率は50%を超えている。

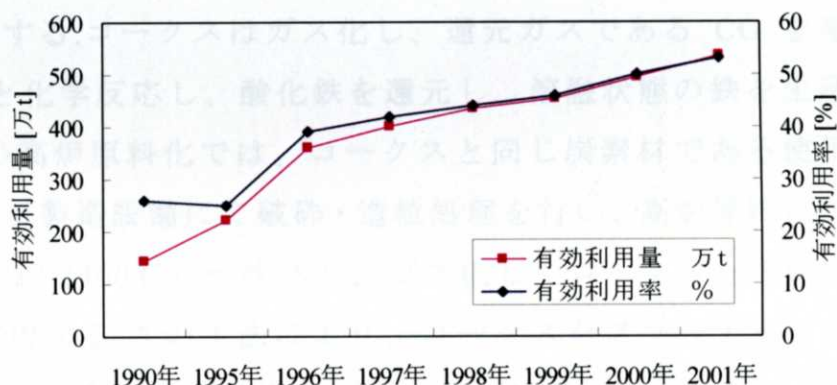


Fig.1.2 廃プラスチックの有効利用量と有効利用率の推移

## プラスチックのリサイクル

廃プラスチックのリサイクルは大きく分けると、廃プラスチックを溶融・再成型することによりパイプ・シート・断熱材等の再生品として利用するマテリアルリサイクル、直接焼却してエネルギーとして回収するサーマルリサイクル、そしてもう一つがフィードストックリサイクル（ケミカルリサイクル）である。フィードストックリサイクルとは、分解してモノマーに戻す方法や、石油化学品としてのプラスチックの性質を生かし、熱分解して油やガス等の形の原料や燃料に戻して活用する方法である。

### 1.2 既往の研究

フィードストックリサイクルとして、実用プラントに日本鋼管株式会社の高炉原料化<sup>6)</sup>、新日本製鐵株式会社のコークス炉化学原料化法<sup>7)</sup>がある。これらはともに廃プラスチックをコークス代替燃料とした方法である。

#### 高炉原料化

製鉄のプロセスにおいて、鉄鉱石を主原料として鉄鋼製品は生産されている。鉄は鉄鉱石中では、酸化鉄として存在しているためこれを還元しなければならない。この作業を行うのが高炉（溶鉱炉）である。高炉において、鉄鉱石とともに還元剤としてコークスを投入する。コークスはガス化し、還元ガスである CO を発生する。この CO が鉄鉱石と化学反応し、酸化鉄を還元し、溶融状態の鉄を生産する。（還元溶解反応）この高炉原料化では、コークスと同じ炭素材である使用済みプラスチックを高炉原料製造設備にて破碎・造粒処理を行い、高炉原料に加工する。次に、高炉の炉内（約 2400℃）へ吹込み、ガス化し、コークスと同様に鉄鉱石の還元溶解反応に使用する。この手法により、コークスをプラスチックに代替することが可能となり、従来の鉄鋼製造で利用されている。

#### コークス炉化学原料化法

新日鐵では自治体で回収された容器包装プラスチックを収集、選別、減容圧縮などの事前処理を加え、石炭と混合し、コークス炉の炭化室へと投入するというリサイクル方法をとっている。炭化室内は加熱室からレンガ壁を介して無酸素状態



のまま約 1200℃で加熱されている。この処理により、40%が炭化水素油、20%がコークス、40%がコークス炉ガスとなる。炭化水素油は化成工場でプラスチック原料等の化学原料に再商品化されている。また、コークスは排熱回収後に高炉に投入され鉄鉱石の還元剤として利用されている。コークス炉ガスは主成分が水素、メタンである燃料ガスであり、製鉄所内の発電所等で利用されている。

### 1.3 本研究の目的

本研究では、廃プラスチックを資源循環有効利用の観点からリサイクルすることを主眼としている。そこで、先に述べた廃プラスチックのコークス代替燃料としての利用に注目した。クロム鉱滓の還元処理において、現在オイルコークスによる還元処理が行われているが、この代替燃料として、今回は廃プラスチックの中でも、脱塩素処理が施された炭素質の固形燃料を用いることにした。そしてこの廃プラスチックを還元剤として使い、クロム鉱滓を還元・安定化処理し、更に化学原料への再生が期待される液体生成物である油分の回収を目的として実験を行った。

## 2. 実験

### 2.1 脱塩素済み混合廃プラスチック熱分解実験及びクロム鉍滓還元実験

#### 2.1.1 試料及び試薬

実験に用いた試薬を以下に示す。

・脱塩素済み廃プラスチック 日本製鋼株式会社 脱塩素済み固形燃料

元素分析値を Table2.1 示す。

・クロム鉍滓 日本化学工業株式会社から提供して頂いた

元素分析値を Table2.2 に示す。

・Quartz  $\text{SiO}_2$  化学分析用 GR 試薬 MERK 株式会社

・エタノール 特級試薬 関東化学株式会社

Table2.1 Elemental analysis of dehydrochlorinated mixed waste plastics

Composition	C	H	Cl	Others
[wt%]	80.4	10.4	1.4	7.8

Table2.2 Elemental analysis of chromate leaching residue

Composition	$\text{Cr}_2\text{O}_3$	$\text{CrO}_3$	$\text{SiO}_2$	$\text{FeO}$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{CaO}$	$\text{MgO}$
[wt%]	15.6	0.3	1.3	41.5	13.9	0.6	14.4

#### 2.1.2 試料の調整

脱塩素済み混合廃プラスチックの熱分解実験では、破砕した試料を用いた。

クロム鉍滓の還元実験では、破砕した脱塩素済み混合廃プラスチック 0.5g、クロム鉍滓（140~200mesh に粉砕）0.38g、ケイ砂（140~200mesh に粉砕）0.11g をメノウ乳鉢で均一になるように混合したものを試料とした。

### 2.1.3 実験装置及び実験操作

反応管	石英製 (直径 30mm、長さ 600mm)
捕集管	パイレックス製
アルミナボート	高さ×幅×長さ ; 12×15×80
デジタル指示調節計	CHINO LT470
セラミクス電気管状炉	アサヒ理化製作所 ARF-40K
フレキシブルヒーター	TFHU-5
アルミニウム製ガスパック	GL サイエンス 容量 5 L

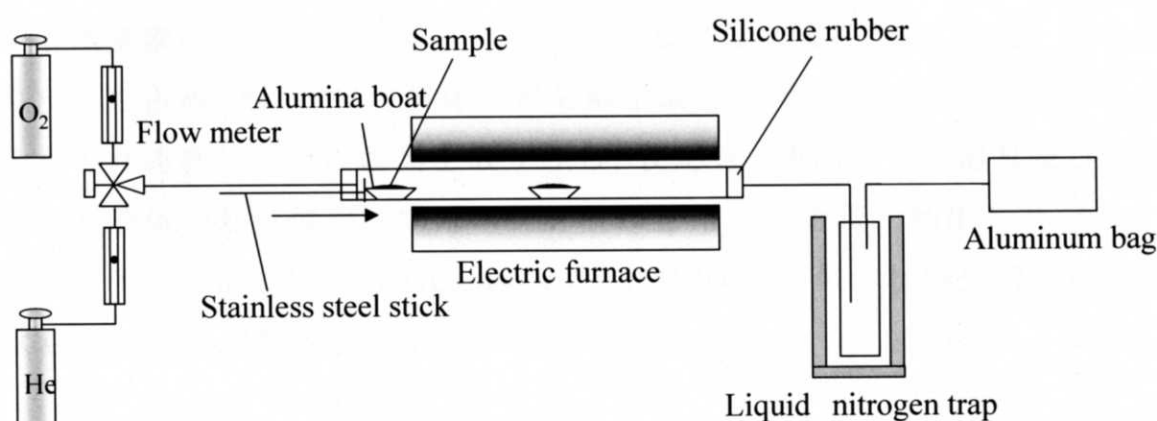


Fig.2.1 Experimental equipment

Table2.3 Experimental conditions in the reduction experiments of chromate leaching residue

	Atmosphere	
1	He:50ml/min	20min
2	He:50ml/min-O <sub>2</sub> :5ml/min	20min
3	He:50ml/min	20min → He:50ml/min-O <sub>2</sub> :5ml/min 20min
4	He:50ml/min	20min → He:50ml/min-O <sub>2</sub> :5ml/min 5min

Fig.2.1 に実験に用いた装置の概略図を示す.この装置は試料を He 雰囲気下、及び He に酸素を混入させた雰囲気中で熱を加え、熱分解生成物及び熱分解残渣を回収するための装置である.ヘリウムボンベ及び酸素ボンベの二次圧はフローメーターの規格に合わせ、0.1 MPa に設定した.反応管入り口に試料を乗せたアルミナボートを仕込み、反応管の両側をシリコンゴム栓によって密閉した.入り口側のシリコンゴム栓にはガスを流入させるためのガラスの管及びステンレス棒を導入するためのガラス管を組み込んである.また、反応管出口側には捕集管への連結用ガラス器具が組み込んである.また、実験条件を Table2.3 に示す.条

件 1 は He 雰囲気、条件 2~4 は酸素が混入した条件である。条件 3,4 は始めの 20 分は He 雰囲気で行い、その後酸素を混入した。反応温度はそれぞれの条件において 600~1000℃である。所定のガスを 100ml/min で 15 分間流入させることにより、反応管内をこれらのガスに置換した。これと同時に電気炉により、反応管中心温度を所定温度まで昇温した。また、フレキシブルヒーターを反応管出口側の電気炉で覆われていない部分から捕集管に至るまでの連結部を覆った。反応管内のガス置換が充分に行われたところで、空の捕集管を液体窒素により冷却し、アルミニウム製のガス捕集袋を連結した。昇温が完了後、ステンレス棒により試料を乗せたアルミナボートを反応管中心へと挿入し、これを反応開始とした。所定時間経過後、電気炉の電源を切り電気炉を開放し反応管を放冷した。また、捕集管を液体窒素の入ったデュア瓶から取り出し室温に戻した。15 分後、ガス捕集袋のコックを占め、取り外し、気体状熱分解生成物を回収した。次に流入ガスを止め、それぞれ連結していた器具を取り外し、反応管、連結ガラス器具及び捕集管に付着した液体状熱分解生成物はエタノールを用いて希釈、抽出した。また、液体状熱分解生成物については GC-MS 及び GC-FID で、気体状熱分解生成物については GC-TCD で定性及び定量分析を行った。

#### 2.1.4 分析装置

##### ガスクロマトグラフィー質量分析 (GC-MS)

GC : Hewlett Packard 社製 HP6890

キャピラリカラム : HP-5MS (内径 0.25 mm、長さ 30 m、膜厚 0.25  $\mu$ m、液相低ブリード 5 %ジフェニルジメチルシロキサン、最高使用温度 325  $^{\circ}$ C)

キャリアーガス : He 1 ml/min

スプリット比 : 50:1

昇温プログラム : 50  $^{\circ}$ C 5 分保持、50-250  $^{\circ}$ C 10  $^{\circ}$ C/min、分析時間 25 min

MS : Hewlett Packard 社製 HP6973 電子衝撃イオン化型 四重極分離型

イオン源 : 真空度  $\sim 10^{-5}$  Torr ( $=1.3 \times 10^{-3}$  Pa)

エミッション電流 34.6  $\mu$ A

イオン化電流 70 eV

マスフィルター : 四重極

GC-MS の操作には、Standard Chemstation (Hewlett Packard 社製、G1701AA revision

A.03.00)を用いた。分析結果の解析には、Standard Data Analysis を利用した。このアプリケーションにおいて、マススペクトルのフラグメントパターンから化合物を決定するために Wiley Library における文献値を用いた。

#### ガスクロマトグラフィー—水素炎イオン化検出器 (GC-FID)

GC GL science 社製 GC-390

キャピラリカラム : GC-MS と同じものを使用

キャリアーガス : He 3.6 ml/min

インジェクター温度 : 200 °C

スプリット比 : 10:1

昇温プログラム : 50°C 5 min 保持、50-250 °C 10°C/min、250 °C 10min 保持

FID GL science 社製 上記 GC に付属

温度 : 300 °C

H<sub>2</sub> : 35 ml/min

Air : 400 ml/min

Makeup gas : 30 ml/min

生成物は、GC-MS の分析で得られた保持時間を基に同定した。ベンゼンは絶対検量線法を用いて定量した。その他の生成物は、対応物質の有効炭素数<sup>8)</sup>を計算し、ベンゼンの定量結果を基に算出した。

#### ガスクロマトグラフィー—熱伝導度検出器 (GC-TCD)

GC GL science 社製 GC-323

カラム : カラム材質 SUS、長さ 2 M、管径 1/8 inch、充填剤 active carbon 30-60 mesh

キャリアーガス : He サンプル側、リファレンス側ともに 50 ml/min

インジェクター温度 : 200 °C

スプリット : 1:1

昇温プログラム : 50 °C 3 min 保持、50-150 °C 10 °C/min、150 °C 3 min 保持

TCD GL science 社製 上記 GC に付属

フィラメント : レニウムタングステン (110 Ω at 0°C)

電流 : 130 mA

温度 : 100 °C

化合物の同定および定量は標準ガスを用いた。また定量には絶対検量線法を用いた。

## 2.2 クロム鉍滓中の 6 価クロムの定性及び定量

### 2.2.1 試料

2.1 のクロム鉍滓還元実験で得られたアルミナボート上に残った熱分解残渣を試料とした。

ICP-AES により 6 価クロム定量を行う際の標準液として、成分がニクロム酸カリウムのクロム標準液を用いた。

クロム標準液                      化学分析用      関東化学株式会社

### 2.2.2 実験方法及び実験操作

クロム鉍滓還元実験で得られた熱分解残渣を重量測定後、6 価クロム溶出試験を行い、ICP-AES により、6 価クロムの定量を行った。

#### 6 価クロム溶出試験

環境庁告示第 46 号<sup>9)</sup>に示された方法に従った。以下にその操作手順を示す。

#### (1) 試料液の調製

溶媒として、純粋に塩酸を加え、 $\text{pH}=6$  としたものを用いた。試料(g)に対し、溶媒(ml)を 30 の割合で混合し※、試料液とした。

#### (2) 溶出

試料液を振とう用チューブに入れ、振とう器に水平になるよう設置し、160rpm、水温 20°C で 6 時間連続振とうすることにより溶出を行った。

#### (3) 静置

溶出後、20 分間静置後、5000rpm、20 分間遠心分離した。

#### (4) ろ過

上澄み液を採取し、5C のろ紙でろ過し、1M 硝酸を用いて  $\text{pH}=1$  となるよう調製、希釈したものを検液として、ICP-AES により 6 価クロムの定量を行った。

※ 環境庁告示第 46 号に示された方法には、試料(g)に対し溶媒(ml)を 10 の割合で混合とあるが、試料が微量であるため 30 の割合で行った。

### 2.2.3 分析装置

誘導結合プラズマ発光分光分析(ICP)

装置 : Seiko 電子社製 SPS7800

周波数 : 27.12MHz

出力 : 0.5～1.2kW

検出器 : ダブルモノクロメーター

### 2.3 各種分析値の定義

$$\text{熱分解生成物収率[C\%]} = \frac{\text{各種熱分解生成物中の炭素含有量[g]}}{\text{脱塩素済み廃プラスチック中の炭素含有量[g]}} \times 100$$

$$\text{熱分解生成物選択率[mol\%]} = \frac{\text{各成分の収率[mol]}}{\text{各熱分解生成物収率[mol]}} \times 100$$

$$\text{6価クロム溶出率 [\%]} = \frac{\text{還元処理後のクロム鉍滓からの6価クロム溶出量[mg]}}{\text{未処理のクロム鉍滓からの6価クロム溶出量[mg]}} \times 100$$

$$\text{6価クロム濃度 [\%]} = \frac{\text{還元処理後のクロム鉍滓からの6価クロム溶出量[mg]}}{30 \times 10^{-3}[\text{l}]} \times 100$$

### 3. 結果と考察

#### 3.1 脱塩素済み混合廃プラスチック熱分解実験及びクロム鉍滓還元実験

##### 3.1.1 脱塩素済み混合廃プラスチックに対するクロム鉍滓混合の影響

Fig.3.1 に脱塩素済み混合廃プラスチック単独の場合及びクロム鉍滓を混合した場合に He 雰囲気下で熱分解した際の、熱分解生成物の分布を示す。WP は脱塩素済み廃プラスチック単独の場合、Mixture はク

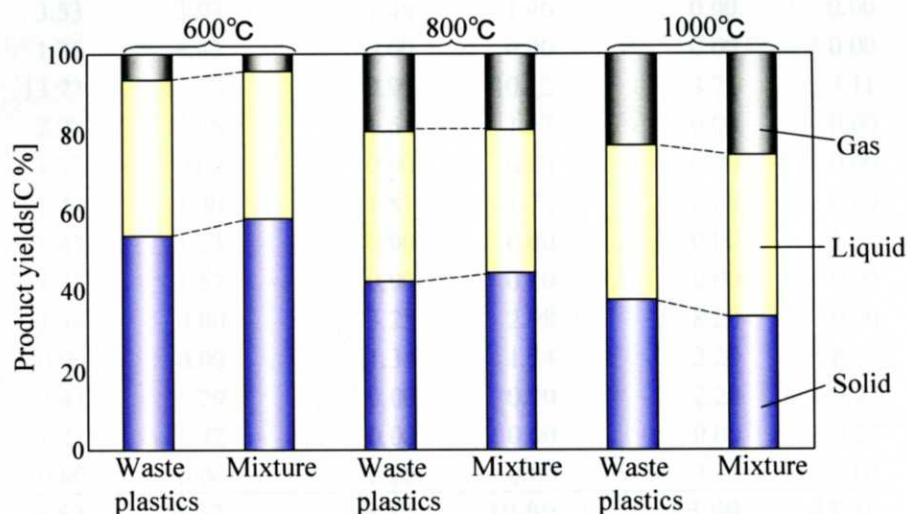


Fig.3.1 Distribution of pyrolysis products from dehydrochlorinated mixed waste plastics in He atmosphere

ロム鉍滓を混合した場合とした。収支は全て炭素換算とし、固体生成物はバランスにより算出した。(以下図中の C% は炭素分率、mol% はモル分率を表す。) 固体生成物は、アルミナボート上に残った残渣、反応管内に付着したカーボン及びタールであった。熱分解生成物の収率に大きな差は見られなかった。また、高温条件ほど固体生成物は減少し、気体生成物は増加した。一方、液体生成物収率に大きな差は認められなかった。

また、Table3.1 に熱分解生成物の組成を示す。液体生成物は 10 数種類から成るが、主な生成物はベンゼン、トルエン、スチレン、ナフタレンであった。ベンゼン及びナフタレンは高温で増加し、スチレンは減少した。また、気体成分では炭素換算では水素の評価ができない。そこで気体生成物における各物質の選択率(モル分率)を Table3.2 に示す。気体生成物では水素、メタン及びエチレンが高温で増加した。これらはスチレンの分解、または廃プラスチック中のポリエチレン及びポリプロピレンの分解により生成したと考えられる。



Table 3.1 Product yields on pyrolysis of dehydrochlorinated waste plastics

Reaction Temperature[°C]	WP	Mixture	WP	Mixture	WP	Mixture
	600°C	600°C	800°C	800°C	1000°C	1000°C
<b>Solid[C%]</b>	<b>54.01</b>	<b>58.35</b>	<b>42.46</b>	<b>44.94</b>	<b>38.02</b>	<b>34.89</b>
Residue	54.01	58.35	42.46	44.94	38.02	34.89
<b>Liquid[C%]</b>	<b>39.46</b>	<b>37.33</b>	<b>37.99</b>	<b>35.97</b>	<b>38.99</b>	<b>39.55</b>
Benzene	2.47	1.77	11.92	10.40	14.44	7.25
$\alpha$ -Methylstyrene	1.58	2.14	0.00	0.00	0.00	0.00
Toluene	3.96	1.29	6.59	6.27	3.00	2.41
Ethylbenzene	3.53	3.03	1.48	1.46	0.00	0.00
Xylene	1.35	4.42	0.00	0.00	0.00	0.00
Stylene	13.73	15.22	9.99	10.12	3.71	3.11
Cumene	2.27	2.36	1.64	1.67	0.00	0.00
p-Methylstyrene	1.32	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Indene	1.44	1.40	1.81	1.73	2.09	0.00
Acetophenone	1.43	1.53	0.00	0.00	0.00	1.97
Benzoic acid	1.33	1.57	0.00	0.00	0.00	0.00
Naphtalene	1.34	0.00	3.25	2.98	8.20	0.00
1,1-Biphenyl	0.00	0.00	1.34	1.34	2.20	8.41
Acenaphtahylene	2.43	1.29	0.00	0.00	2.20	9.45
Fluoren	1.27	1.32	0.00	0.00	0.00	2.29
Fluorntnen	0.00	0.00	0.00	0.00	3.15	1.63
<b>Gas[C%]</b>	<b>6.53</b>	<b>4.32</b>	<b>19.55</b>	<b>19.09</b>	<b>23.00</b>	<b>25.56</b>
H <sub>2</sub>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
CO	0.25	0.25	0.68	0.73	1.56	3.10
CH <sub>4</sub>	1.40	0.71	5.95	5.75	10.90	12.03
CO <sub>2</sub>	0.62	0.87	1.21	1.31	1.18	1.53
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	3.01	1.72	9.04	9.28	8.70	8.29
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	1.25	0.78	2.67	2.02	0.66	0.61
<b>Total[C%]</b>	<b>100.00</b>	<b>100.00</b>	<b>100.00</b>	<b>100.00</b>	<b>100.00</b>	<b>100.00</b>

Table3.2 Selectivity of gaseous compounds on pyrolysis of dehydrochlorinated waste plastics

Reaction Temperature[°C]	WP	Mixture	WP	Mixture	WP	Mixture
	600°C	600°C	800°C	800°C	1000°C	1000°C
<b>Selectivity[mol%]</b>						
H <sub>2</sub>	12.93	14.23	16.96	17.73	32.63	33.51
CO	4.95	6.86	4.15	4.49	5.72	9.76
CH <sub>4</sub>	27.67	19.80	36.07	35.21	40.08	37.90
CO <sub>2</sub>	12.26	24.27	7.32	8.00	4.36	4.82
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	29.82	23.95	27.41	28.38	16.00	13.05
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	12.37	10.88	8.09	6.18	1.21	0.97

### 3.1.2 各実験条件における各熱分解生成物

実験条件を Table3.2 に示す.これらの実験条件の違いは、条件 1 と条件 2～4 に大別できる.条件 1 は酸素の混入がない He 雰囲気であるが、2～4 は酸素が混入した条件であり、酸素の影響を示している.条件 2 は He-O<sub>2</sub> 混合ガスにより反応管内の置換を反応開始前に行っているため混入する酸素量が最も多い条件である.次いで酸素量は条件 3,4 の順に少なくなっている.

Table3.3 Experimental conditions of reduction of chromium sludge

Atmosphere					
1	He:50ml/min	20min			
2	He:50ml/min-O <sub>2</sub> :5ml/min	20min			
3	He:50ml/min	20min	→	He:50ml/min-O <sub>2</sub> :5ml/min	20min
4	He:50ml/min	20min	→	He:50ml/min-O <sub>2</sub> :5ml/min	5min

#### 3.1.2.1 液体生成物

Fig.3.2 に熱分解生成物中における液体生成物の収率を示す. He 雰囲気の場合、1000℃で最も収率が高かったが、酸素を混入した条件では、1000℃よりも、600 及び 800℃の場合に高い収率を示した.今回用いた脱塩素済み混合廃プラスチックの熱分解では、液体生成物収率は 28～45[C%]であった.

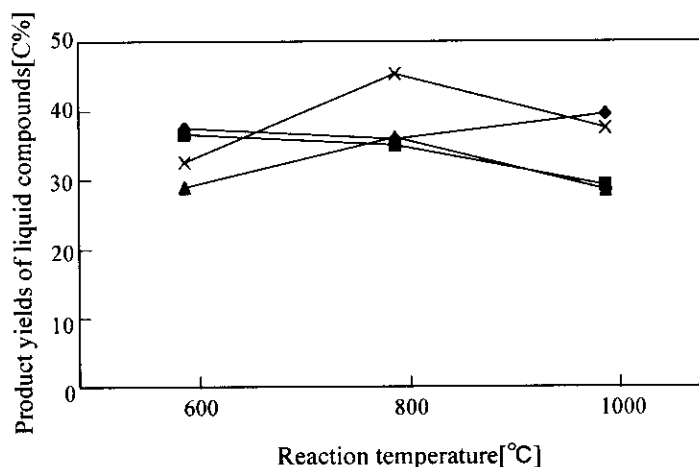
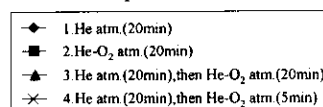


Fig.3.2 Product yields of liquid compounds on pyrolysis of dehydrochlorinated waste plastics



また、主な液体生成物は、ベンゼン、トルエン、スチレン及びナフタレンであった。Fig.3.3(a)に液体生成物中におけるベンゼンの選択率を示す。He 雰囲気では、800℃で最も選択性が高く、1000℃では低下した。一方、酸素を混入した条件では、3 条件全てにおいて

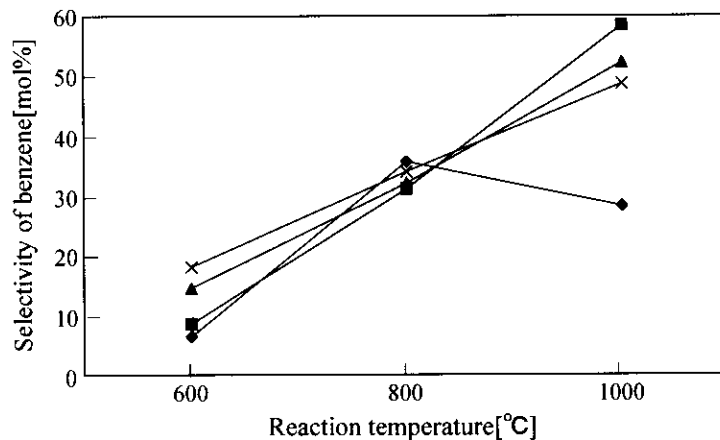


Fig.3.3(a) Selectivity of benzene in liquid compounds

高温ほどベンゼンの選択性が高いことが分かった。更に、酸素混入条件の中でも、酸素混入量によって選択性に差があり、最も選択性が高かった条件は、条件 2 He-O<sub>2</sub> (20min) であり、最も酸素混入量が多かった条件である。以下、条件 3 He (20min) ,He-O<sub>2</sub> (20min)、条件 3 He (20min) ,He-O<sub>2</sub> (5min) と続き、酸素混入量が多いほど、ベンゼンの選択性が高いことが明らかとなった。

Fig.3.3(b)に液体生成物中におけるトルエンの選択率を示す。600℃においては酸素を混入した条件が He 雰囲気の場合よりも高選択性であった。また、酸素混入条件の中では酸素混入量が少ないほど高選択性であった。800℃では条件 4を除いた 3 条件ではほぼ同じ選択率を示した。

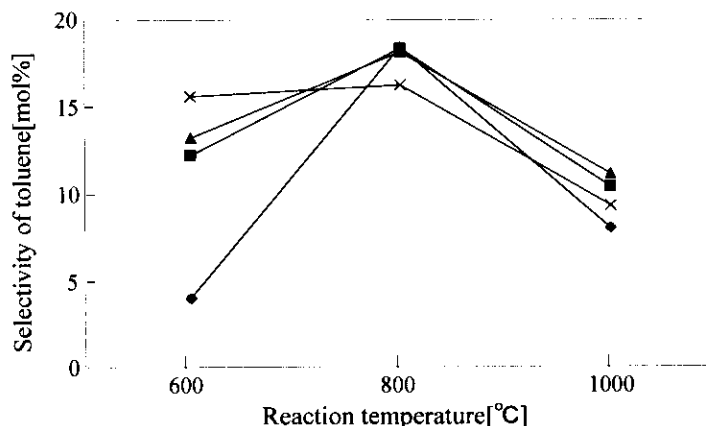


Fig.3.3(b) Selectivity of toluene in liquid compounds

Fig.3.3(c) に液体生成物中におけるスチレンの選択率を示す。全ての実験条件において、高温ほど選択性が減少する傾向にあることが分かった。また、熱分解生成物に対する He 雰囲気及び酸素を混入した条件の影響には相関関係は見られ

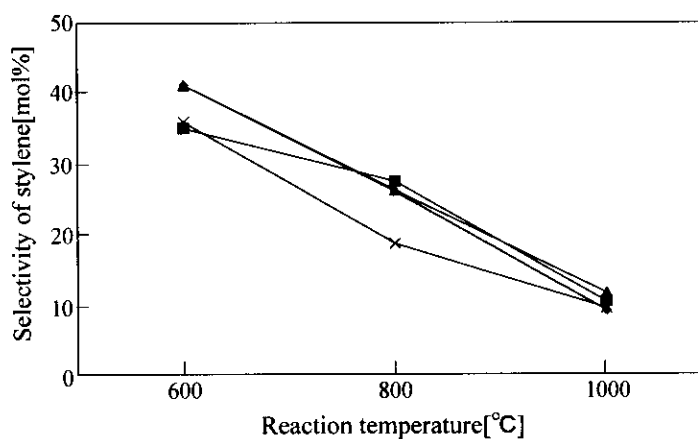
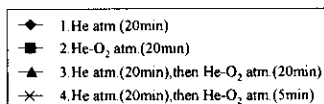


Fig.3.3(c) Selectivity of styrene in liquid compounds



ずスチレンの生成には酸素混入による影響が見られなかった。

Fig.3.3(d)に液体生成物中におけるナフタレンの選択率を示す。600℃では条件 2 以外では全く生成しなかったのに対し、高温になるにつれ多く生成した。また酸素混入量が少ないほど、高選択性を示した。

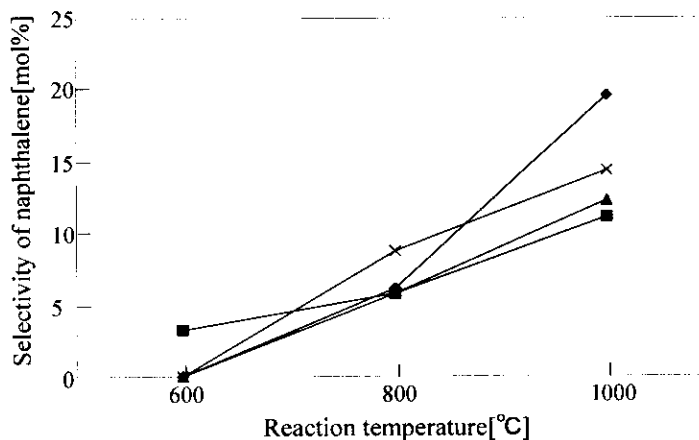


Fig.3.3(d) Selectivity of naphthalene in liquid compounds

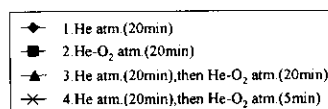


Table3.3 に各物質の選択性に

対する最適条件を示す。ベンゼンは、酸素を混入した条件で高温ほど選択的に生成した。ベンゼン以外は酸素混入の影響は見られず、ほぼ同様の挙動が見られた。トルエンは 800℃、スチレンは低温ほど、また、ナフタレンは高温ほど選択的に生成した。また、以上のことから高温になるにつれ、スチレンの分解が進みベンゼン及びナフタレンが増加するものと考えられる。

Table3.4 The optimum experimental condition of producing these substances

Substance	Atmosphere	Reaction temp.[°C]	Selectivity[mol-%]
Benzene	mixing O <sub>2</sub>	1000	49
Toluene	He atm.	800	17
Stylene	-	600	43
Naphthalene	-	1000	21

### 3.1.2.2 気体生成物

主な気体生成物は、水素、メタン及びエチレンであった。

Fig.3.4(a)に気体生成物中における水素の選択率を示す。水素はどの条件においても、高温ほど高選択性を示した。また酸素混入量が多いほど選択性は低下したが、これは燃焼反応が起こったためであると考えられる。

Fig.3.4(b)及び(c)に気体生成物中におけるメタン及びエチレンの選択率を示す。メタンは高温ほど、エチレンは800℃で選択性が高くなる傾向が見られた。また酸素混入量が多い条件ほど選択性が低下したことから、水素同様にこれらの可燃性ガスが燃焼したためと考えられる。

燃料ガスとして期待される水素及びメタンはHe雰囲気、1000℃においては合計で70%と高選択率であった。

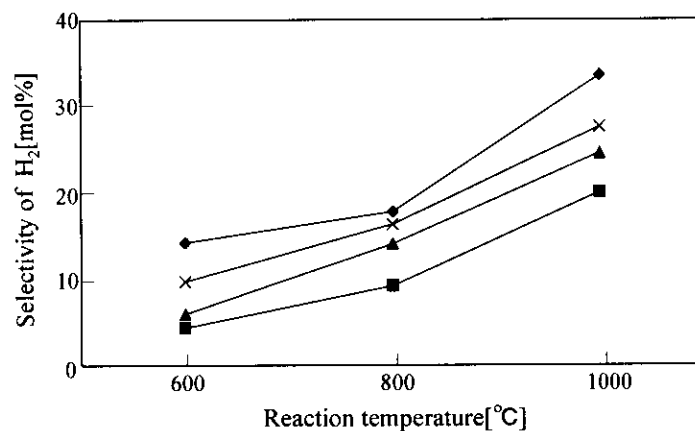


Fig.3.4(a) Selectivity of hydrogen in gaseous compounds

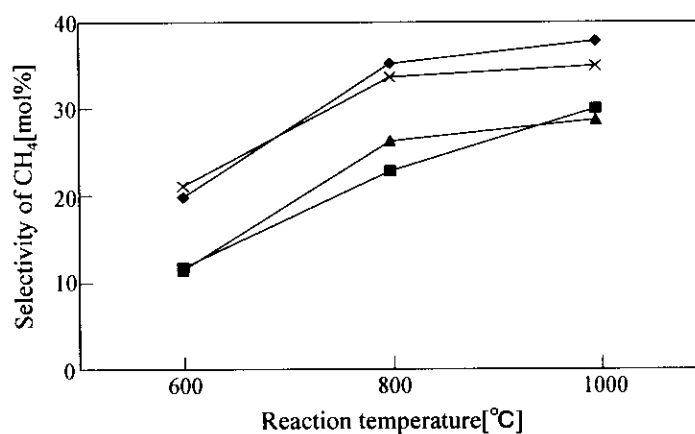


Fig.3.4(b) Selectivity of methane in gaseous compounds

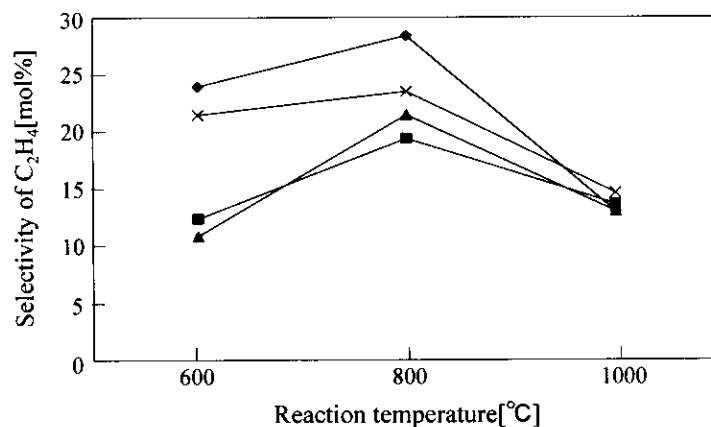


Fig.3.4(c) Selectivity of ethylene in gaseous compounds

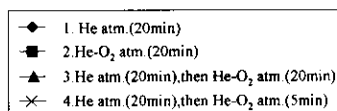


Fig.3.5(a),(b)に CO,CO<sub>2</sub> の熱分解生成物中における収率を示す. 酸素混入量が多い条件ほど高い収率を示し、廃プラスチック中の炭素分の燃焼が多く起こっていることがわかる.

また、クロム鉍滓中の 6 価クロムの還元では以下の化学反応式で示すように、まず廃プラスチックが熱分解または不完全燃焼することにより、CO が発生する.

$$\text{C} + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO} \quad (1)$$
発生した CO が還元ガスとなり、6 価クロム CrO<sub>3</sub> を還元する.

$$2\text{CrO}_3 + 3\text{CO} \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_3 + 3\text{CO}_2 \quad (2)$$

よって、今回の還元実験でこれらの反応が進行しているとすれば、CO 及び CO<sub>2</sub> の発生量からこの還元反応進行したかどうか判断できると考えられる.

そこで、実際にこの反応でクロム鉍滓中に含まれる 6 価クロムが還元されるとし、収支をとると、炭素分率で CO は熱分解生成物中の 0.037[C%]、CO<sub>2</sub> は 0.13[C%]となる.しかし、この値は実際の CO,CO<sub>2</sub> 発生量の数%の値であり、この変化から還元反応の進行を判断することは難しいと考えられる.そこで、6 価クロムの定量は溶出試験後 ICP-AES により行った. (3.2)

また以上の全ての実験条件における各熱分解生成物の組成及び収率を Table3.4(a)及び(b)に、気体生成物の選択率を Table3.5(a)及び(b)に示す.

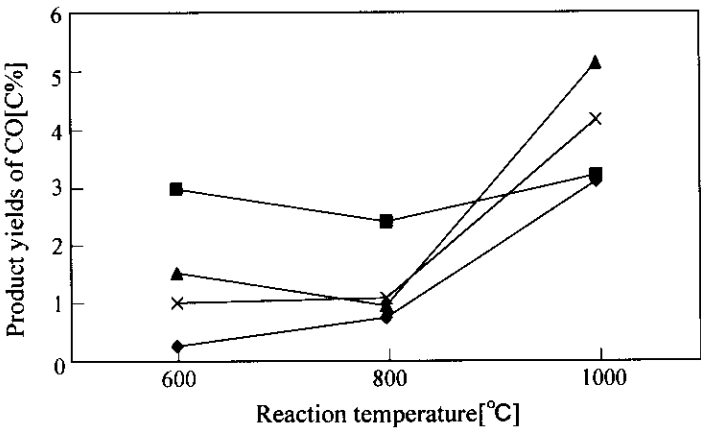


Fig.3.5(a) Product yields of carbon monoxide in gaseous compounds

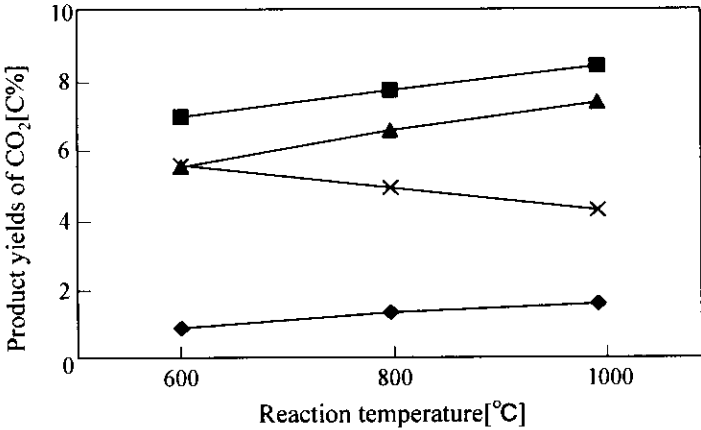


Fig.3.5(b) Product yields of carbon dioxide in gaseous compounds

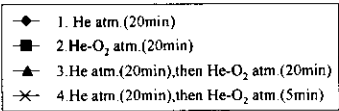


Table3.5(a) Product yields and composition on pyrolysis of dehydrochlorinated mixed waste plastics

Experimental condition	Condition1			Condition2		
Reaction Temperature[°C]	600	800	1000	600	800	1000
<b>Solid[C%]</b>	<b>58.35</b>	<b>44.94</b>	<b>34.89</b>	<b>47.15</b>	<b>38.96</b>	<b>39.70</b>
Residue	58.35	44.94	34.89	47.15	38.96	39.70
<b>Liquid[C%]</b>	<b>37.33</b>	<b>35.97</b>	<b>39.55</b>	<b>36.51</b>	<b>34.96</b>	<b>29.23</b>
Benzene	1.77	10.40	7.25	2.34	8.69	14.22
$\alpha$ -Methylstyrene	2.14	0.00	0.00	1.64	0.00	0.00
Toluene	1.29	6.27	2.41	3.93	5.97	2.96
Ethylbenzene	3.03	1.46	0.00	3.26	1.45	0.00
Xylene	4.42	0.00	0.00	1.42	0.00	0.00
Stylene	15.22	10.12	3.11	12.87	10.20	3.33
Cumene	2.36	1.67	0.00	2.28	1.71	0.00
Benzaldehyde	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
p-Methylstyrene	0.00	0.00	0.00	1.56	1.23	0.00
Indene	1.40	1.73	1.97	1.46	1.68	1.62
Acetophenone	1.53	0.00	0.00	1.45	0.00	0.00
Benzoic acid	1.57	0.00	0.00	1.55	0.00	0.00
Naphtalene	0.00	2.98	8.41	1.47	2.71	4.48
1,1-Biphenyl	0.00	1.34	9.45	0.00	1.32	1.34
Acenaphtahylene	1.29	0.00	2.29	0.00	0.00	1.27
Fluoren	1.32	0.00	1.63	1.27	0.00	0.00
Fluorntnen	0.00	0.00	3.02	0.00	0.00	0.00
<b>Gas[C%]</b>	<b>4.32</b>	<b>19.09</b>	<b>25.56</b>	<b>16.35</b>	<b>26.07</b>	<b>31.07</b>
H <sub>2</sub>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
CO	0.25	0.73	3.10	2.97	2.40	3.19
CH <sub>4</sub>	0.71	5.75	12.03	1.71	5.21	9.85
CO <sub>2</sub>	0.87	1.31	1.53	6.90	7.69	8.36
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	1.72	9.28	8.29	3.59	8.81	8.95
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0.78	2.02	0.61	1.19	1.97	0.72
<b>Total[C%]</b>	<b>100.00</b>	<b>100.00</b>	<b>100.00</b>	<b>100.00</b>	<b>100.00</b>	<b>100.00</b>

Table3.6(a) Selectivity of gaseous compounds on pyrolysis of dehydrochlorinated mixed waste plastics

Experimental condition	Condition1			Condition2		
Reaction Temperature[°C]	600	800	1000	600	800	1000
Selectivity[mol%]						
H <sub>2</sub>	14.23	17.73	33.51	4.38	9.15	20.04
CO	6.86	4.49	9.76	20.31	10.53	9.73
CH <sub>4</sub>	19.80	35.21	37.90	11.69	22.88	30.02
CO <sub>2</sub>	24.27	8.00	4.82	47.26	33.76	25.48
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	23.95	28.38	13.05	12.29	19.35	13.64
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	10.88	6.18	0.97	4.07	4.33	1.10

Table3.5(b) Product yields and composition on pyrolysis of dehydrochlorinated mixed waste plastics

Experimental condition	Condition3			Condition4		
Reaction Temperature[°C]	600	800	1000	600	800	1000
<b>Solid[C%]</b>	<b>55.32</b>	<b>39.14</b>	<b>37.62</b>	<b>48.09</b>	<b>24.65</b>	<b>28.60</b>
Residue	55.32	39.14	37.62	48.09	24.65	28.60
<b>Liquid[C%]</b>	<b>28.89</b>	<b>36.01</b>	<b>28.47</b>	<b>32.53</b>	<b>45.23</b>	<b>37.38</b>
Benzene	3.28	9.35	11.78	4.63	11.62	13.61
$\alpha$ -Methylstyrene	1.78	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Toluene	3.49	6.16	2.93	4.70	6.48	3.04
Ethylbenzene	3.03	1.55	0.00	3.11	2.13	0.00
Xylene	1.34	0.00	0.00	1.43	0.00	0.00
Stylene	12.46	10.17	3.45	12.36	8.52	3.52
Cumene	2.11	1.68	0.00	2.24	1.76	0.00
Benzaldehyde	0.00	1.27	0.00	1.27	0.00	0.00
p-Methylstyrene	0.00	0.00	0.00	1.31	0.00	0.00
Indene	0.00	1.70	1.65	1.50	2.29	1.99
Acetophenone	1.40	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Benzoic acid	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Naphtalene	0.00	2.80	4.60	0.00	4.98	6.72
1,1-Biphenyl	0.00	1.34	1.37	0.00	2.01	2.08
Acenaphtahylene	0.00	0.00	1.32	0.00	1.69	2.04
Fluoren	0.00	0.00	0.00	0.00	1.59	1.59
Fluorntnen	0.00	0.00	1.36	0.00	2.16	2.78
<b>Gas[C%]</b>	<b>15.79</b>	<b>24.84</b>	<b>33.91</b>	<b>19.38</b>	<b>30.12</b>	<b>34.03</b>
H <sub>2</sub>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
CO	1.51	0.96	5.12	1.00	1.08	4.14
CH <sub>4</sub>	1.46	5.84	10.87	3.42	9.09	13.46
CO <sub>2</sub>	5.45	6.50	7.32	5.51	4.86	4.22
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	2.80	9.50	9.87	6.95	12.67	11.30
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	4.56	2.04	0.73	2.50	2.43	0.91
<b>Total[C%]</b>	<b>100.00</b>	<b>100.00</b>	<b>100.00</b>	<b>100.00</b>	<b>100.00</b>	<b>100.00</b>

Table3.6(b) Selectivity of gaseous compounds on pyrolysis of dehydrochlorinated mixed waste plastics

Experimental condition	Condition3			Condition4		
Reaction Temperature[°C]	600	800	1000	600	800	1000
<b>Selectivity[mol%]</b>						
H <sub>2</sub>	5.99	14.03	24.47	9.62	16.29	27.61
CO	11.75	4.34	13.53	6.18	4.02	10.74
CH <sub>4</sub>	11.37	26.33	28.69	21.09	33.70	34.89
CO <sub>2</sub>	42.32	29.31	19.33	33.99	18.01	10.93
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	10.86	21.40	13.02	21.43	23.49	14.64
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	17.71	4.60	0.96	7.70	4.50	1.18



### 3.2 6価クロム溶出試験

Table3.7に各条件の還元処理を加えたクロム鉍滓からの6価クロム溶出率及び濃度を示す.He 雰囲気の場合、600～1000℃のいずれの温度においても溶出率を0.5%程度まで抑制することができた.また、酸素を混入した条件では1000℃では溶出を抑制したが、600及び800℃では高い溶出率となった.また、酸素混入量が多いほど溶出率も高くなった.この原因としては、酸素を混入した条件では還元反応((1)式)により一度還元されたが、MgOやCaOなどの塩基存在下の高温熔融状態における酸素による再酸化反応((2)式)により、6価クロムの再生が起こったためと考えられる.

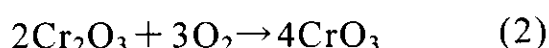
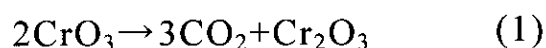


Table3.7 Elution rate of chromate leaching residue each experimental condition

Experimental condition	Reaction temp.[°C]	Elution rate[%]	Concentration of Cr(VI)[ppm]
Condition1 He atm.(20min)	600	0.5	0.75
	800	0.5	0.87
	1000	0.6	0.97
Condition2 He-O <sub>2</sub> (20min)	600	72.7	119.83
	800	38.4	63.38
	1000	1.6	2.57
Condition3 He(20min),He-O <sub>2</sub> (20min)	600	38.2	62.70
	800	37.2	61.08
	1000	0.9	1.40
Condition3 He(20min),He-O <sub>2</sub> (5min)	600	6.3	20.88
	800	2.4	7.78
	1000	0.2	0.52

ppm = mg/l

Environmental standard; 0.05ppm

ここで環境基準値への適合について検討する.最も溶出を抑制した条件の He 雰囲気の場合でも、基準値の約 15～20 倍の値となった.これについては、還元剤として用いたプラスチック使用量を今回よりも多く加えることで解決できると考えられる.また、処理温度についても従来の 1100℃に比べ低温で処理しているので、実際には油分回収後に 1100℃で処理することによりクロム鉍滓の還元・安定化は達成できると考えられる.よって、実際にクロム鉍滓を処理する場合には廃プラスチックは Fig.3.6 に示すようなプロセスで利用できると考えられる.クロム鉍滓,オイルコークス及びケイ砂とともに廃プラスチックを混合することにより、オイルコークスの使用を軽減でき、一段階目の還元処理で油分を回収できる.

この段階でクロム鉍滓中の 6 価クロムの大部分は還元できる.更にもう一段階の高温プロセスを踏めば、クロム鉍滓を還元・安定化できると考えられる.

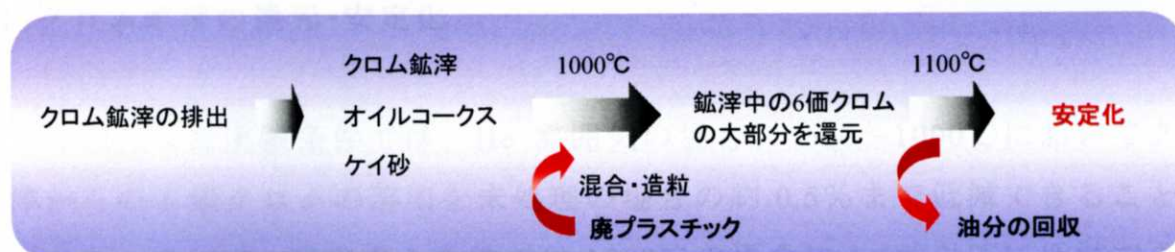


Fig.3.6 Process flow of reducing and stabilizing chromate leaching residue with mixed waste plastics

## 4. 結言

### 4.1 クロム鉍滓の還元・安定化

今回行った実験条件では、He 雰囲気の場合に 600～1000℃においてクロム鉍滓からの 6 価クロムの溶出を未処理の場合の約 0.5%まで低減できることが明らかとなった。また、酸素混入条件では 1000℃の場合に 1.6%以下に低減できることが明らかとなった。酸素混入条件の 600,800℃では溶出率は高く、十分に低減できなかったが、原因としては一度還元された後の再酸化が考えられる。しかし、更にもう一段階の高温プロセスを踏めば、クロム鉍滓を還元・安定化できると考えられる。

### 4.2 油分（液体生成物）の回収

脱塩素済み廃プラスチックにクロム鉍滓を混合した場合でも、熱分解に及ぼす影響は認められなかった。今回の実験条件では液体生成物収率は 28～45[C%]に達した。また、ベンゼン及びナフタレンは高温で、スチレンは低温で選択的に回収できることを明らかとなった。特にベンゼンは酸素混入量が多い場合に選択的に得られることを明らかとなった。